

*See English Equivalent US 5,246,973***FOAMABLE SILICONE RUBBER COMPOSITION****Publication number:** JP5209080**Publication date:** 1993-08-20**Inventor:** TSUJI YUICHI; NAKAMURA AKITO**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE**Classification:**

- International: C08J9/14; C08J9/32; C08K3/10; C08K7/22; C08K9/10;
C08L83/04; C08L83/07; C08J9/00; C08K3/00;
C08K7/00; C08K9/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08J9/14;
C08K3/10; C08K7/22; C08L83/04

- European: C08J9/32; C08K7/22; C08K9/10; C08L83/04

Application number: JP19920040083 19920130**Priority number(s):** JP19920040083 19920130**Also published as:**

EP0553843 (A2)

US5246973 (A1)

EP0553843 (A3)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP5209080**

PURPOSE: To obtain a composition which generates neither a toxic gas nor hydrogen gas during curing and can give a foam having fine uniform cells after curing by incorporating a thermally expansive, fine hollow plastic material into a thermosetting liquid silicone rubber composition. **CONSTITUTION:** The objective foamable silicone rubber composition consists of 100 pts.wt. thermosetting liquid silicone rubber composition (A) and 0.1-30 pts.wt. thermally expansive, fine hollow plastic material (B). An example of the component A is a liquid silicone rubber composition consisting of a diorganopolysiloxane having at least two alkenyl groups in the molecule, an organopolysiloxane having at least two hydrogen atoms bonded to a silicon atom, and a platinum catalyst. It is desirable that the fine hollow plastic material contains a foaming agent comprising a volatile substance such as a volatile solvent or gas in order to increase the coefficient of expansion.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-209080

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/14	CFH	8927-4F		
C 0 8 K 3/10				
7/22				
C 0 8 L 83/04	LRN	8319-4J		
// C 0 8 L 83:04				

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-40083

(22) 出願日 平成4年(1992)1月30日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72) 発明者 辻 裕一

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 中村 明人

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 発泡性シリコンゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 有毒ガスとか水素ガスを発生することがなく、かつシリコンゴムに対して硬化阻害を起こさず、硬化後は微小かつ均一なセルを有するシリコンゴム発泡体になり得る発泡性シリコンゴム組成物を提供する。

【構成】 (A) 熱硬化性液状シリコンゴム組成物

100重量部、

(B) 熱により膨張するプラスチック微小中空体

0.1~30重量部

から成る発泡性シリコンゴム組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)熱硬化性液状シリコーンゴム組成物
100重量部および(B)熱により膨張する
プラスチック微小中空体 0.1~30重量
部から成る発泡性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 (A)成分の熱硬化性液状シリコーンゴム
組成物が、

(a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する
ジオルガノポリシロキサン、

(b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子
を有するオルガノポリシロキサン、

(c) 白金系触媒からなるものである請求項1記載の発泡
性シリコーンゴム組成物。

【請求項3】 (B)成分の熱により膨張するプラスチッ
ク微小中空体が、プラスチック殻に揮発性物質を内包し
たものである、請求項1記載の発泡性シリコーンゴム組
成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発泡性シリコーンゴム
組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】シリコーンゴム発泡体は耐
熱性、耐候性に優れ、軽量であるので、その特性を活か
して自動車用部品をはじめとする幅広い用途、具体的
には各種シール材、パッキン、ガスケット、Oリングなど
として使用される。従来、かかるシリコーンゴム発泡体
の製造方法としては、加熱硬化性シリコーンゴム組成物
に熱分解型発泡剤を添加する方法や、硬化時に副生する
水素ガスを利用する方法などがあった。しかし、熱分解
型発泡剤を添加する方法は、その分解ガスの毒性や臭い
が問題点とされており、また硬化触媒に白金触媒を使用
するものでは発泡剤による硬化阻害が問題とされていた。
また、硬化時に副生する水素ガスを利用する方法におい
ては、水素ガスの爆発性、未硬化物の保存時の取り扱い
に注意を要するなどの問題があった。さらに、これらの
方法では、シリコーンゴム発泡体のセルが大きく不均一
となり、微小かつ均一なセルを有するシリコーンゴム
発泡体が得られ難いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問
題点を解消すべく研究した結果、液状のシリコーンゴム
組成物に特定のプラスチック微小中空体を添加配合すべ
ば、発泡時に有毒ガス、水素ガスを発生することなく、
微小かつ均一なセルを有するシリコーンゴム発泡体を製
造することができることを見出し本発明を為すに至った。
すなわち、本発明の目的は硬化時に有毒ガスとか水素
ガスを発生することがなく、かつシリコーンゴムに対
して硬化阻害を起こさず、硬化後は微小かつ均一なセル
を有するシリコーンゴム発泡体になり得る発泡性シリコ

2

ーンゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】上記目的
は、

(A)熱硬化性液状シリコーンゴム組成物

100重量部

(B)熱により膨張するプラスチック微小中空体

0.1~30重量部

から成る発泡性シリコーンゴム組成物によって達成す
ることができる。

【0005】本発明に使用される(A)成分の熱硬化性液
状シリコーンゴム組成物は、常温にて液状を呈し、熱に
より硬化してゴム状弾性を有するシリコーンゴムとなる
ものであればよく、その種類等は、特に限定されない。
かかる液状シリコーンゴム組成物としては、アルケニル
基含有ジオルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素
原子含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンと補強
性充填剤とからなり、白金系触媒により硬化してシリコ
ーンゴムとなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成
物、アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサンと補強
性充填剤とからなり、有機過酸化物により硬化してシリ
コーンゴムとなる有機過酸化物硬化型シリコーンゴム組
成物、水酸基含有ジオルガノポリシロキサンとケイ素原
子結合水素原子含有オルガノハイドロジェンポリシロキ
サンと補強性充填剤とからなり、有機錳化合物、有機チ
タン化合物、白金系触媒等の縮合反応促進触媒により硬
化してシリコーンゴムとなる縮合反応硬化型液状シリコ
ーンゴム組成物が挙げられる。これらの中でも、硬化速
度が速いことや硬化の均一性に優れていることから付加
反応硬化型液状シリコーンゴム組成物が好ましい。

【0006】かかる付加反応硬化型シリコーンゴム組成
物としては、具体的には、(a) 1分子中に少なくとも2
個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、
(b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原
子を有するオルガノポリシロキサンおよび(c) 白金系触
媒からなる液状シリコーンゴム組成物がある。

【0007】この組成物について説明すると、(a)成分
のオルガノポリシロキサンは1分子中に少なくとも2個
のケイ素原子結合アルケニル基を有することが必要であ
る。このようなアルケニル基としてはビニル基、アリル
基、プロペニル基などが例示される。また、アルケニル
基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピ
ル基で例示されるアルキル基；フェニル基、トリル基で
例示されるアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル
基、3-クロロプロピル基で例示される置換アルキル基
などが挙げられる。本成分の分子構造は直鎖状、分枝を
含む直鎖状のいずれであってもよい。本成分の分子量は
特に限定はないが、硬化物がゴム状弾性体になるため
には直鎖状のジオルガノポリシロキサンであり、25℃に
おける粘度が100センチポイズ以上であることが好ま

しい。本発明においては上記オルガノポリシロキサンを2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0008】(b)成分のオルガノポリシロキサンは架橋剤であり、(c)成分の白金系触媒の存在下に本成分のケイ素原子結合水素原子が、(a)成分中のオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合アルケニル基に付加反応し架橋、硬化するものである。本成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子を有することが必要である。ここで、ケイ素原子結合水素原子以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基で例示されるアルキル基；フェニル基、トリル基で例示されるアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基で例示される置換アルキル基などが挙げられる。本成分の分子構造は、直鎖状、分枝を含む直鎖状、環状、網目状のいずれであってもよい。本成分の分子量は特に限定はないが、25℃における粘度が3~10000センチポイズであることが好ましい。本成分の添加量は、本成分中のケイ素原子結合水素原子と(a)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比が(0.5:1)~(20:1)となるような量であり、好ましくは(1:1)~(3:1)の範囲である。これは、このモル比が0.5より小さいと良好な硬化性が得られず、20より大きいと硬化物であるシリコーンゴム発泡体の硬度が高くなり過ぎるからである。

【0009】(c)成分の白金系触媒は本発明の組成物を硬化させるための触媒であり、例えば、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物が例示される。また、液状シリコーンゴム組成物の可使時間を長くするために、これらの白金系触媒を含有する熱可塑性樹脂微粒子として用いてもよい。この白金系触媒の添加量は、通常、(A)成分100重量部に対して白金系金属として0.1~500重量部、好ましくは1~50重量部の範囲内である。これは0.1重量部未満では付加反応が十分に進行せず、500重量部を超えると不経済であるためである。

【0010】この液状シリコーンゴム組成物には、流動性を調節したり、硬化物の機械的強度を向上させるために各種の充填剤を配合してもよい。このような充填剤としては、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタンなどの補強充填剤；粉碎石英、ケイ酸土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムなどの非補強充填剤；これらの充填剤をオルガノシラン、オルガノポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物で処理したものが挙げられる。また、本発明のオルガノポリシロキサン組成物に硬化反応を抑制するための添加剤としてアセチレン系化合物、ヒドラジン類、トリアゾール類、フォスフィン類、メルカプタン類を微量または少量添加することは本発明の目的を損な

わない限り差し支えない。また、必要に応じて顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、接着付与剤などを配合してもよい。

【0011】本発明に使用される(B)成分のプラスチック微小中空体は本成分の特徴となる成分であり、本発明組成物を発泡体ならしめる発泡剤の役割を果たす。そして、かかるプラスチック微小中空体は、熱により膨張することを特徴とする。本成分の外皮となるプラスチックとしては、(A)成分の液状シリコーンゴム組成物の硬化温度に合わせて軟化温度が適当な範囲にあるものを選択すればよい。このようなプラスチックとしては、エチレン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ブタジエン、クロロプレンなどのビニル重合体およびこれらの共重合体；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなどがある。また、プラスチック微小中空体内部には膨張率を大きくするために、発泡剤として揮発性の溶剤、ガスなどの揮発性物質を内包させたものが好ましい。このような揮発性物質としては、ブタン、イソブタン等の炭化水素が例示される。また、(B)成分の粒度は通常1~50μmの範囲内のものが使用され、その形状は通常球状であるが、特にこれらに限定されない。

【0012】(B)成分の配合量は(A)成分の液状シリコーンゴム組成物100重量部に対して0.1~30重量部である。また液状シリコーンゴム組成物に添加した際のシリコーンゴム発泡体の比重が0.1~0.9となる量が好ましい。

【0013】本発明の組成物は、上記(A)成分と(B)成分、さらには必要に応じて各種添加剤を均一に混合あるいは混練することにより容易に製造することができる。なお、(B)成分のプラスチック微小中空体の熱による破壊を防ぐために、混合あるいは混練する時は、(B)成分のプラスチック微小中空体を構成するプラスチックの軟化点以下で混合することが好ましい。

【0014】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。実施例中、部とあるのは重量部のことであり、粘度は25℃における値である。

【0015】

【実施例1】分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度2,000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.23重量%)100部、平均粒径5ミクロンの粉碎石英20部、比表面積200㎡/gのヒュームドシリカ30部、シリカの表面処理剤としてヘキサメチルジシラザン5部と水2部を加えて均一になるまで混合し、さらに真空中で加熱処理して流動性のある液状シリコーンゴムベースを作った。つづいて、この液状シリコーンゴムベース100部に、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン/メチ

ルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子含有量0.8重量%）2部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの白金錯体0.4部（白金濃度0.4重量%）と硬化抑制剤として3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール0.2部を加えて均一に混合して液状シリコーンゴム組成物を得た。この液状シリコーンゴム組成物の粘度は3000ポイズであった。この液状シリコーンゴム組成物100重量部に、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体を殻にして、その内部にイソブタンが内包された塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体〔この中空球体は粒度が5~30 μ mであり、膨張温度が90℃~120℃の範囲内にある。また、この中空球体はエクспанセル社から商品名WU#642として市販されている。〕5部を添加し、均一になるまで混合して、発泡性液状シリコーンゴム組成物を調製した。

【0016】この組成物を140℃のオーブンに入れ、加熱硬化させたところシリコーンゴム発泡体を得られた。このシリコーンゴム発泡体を切断し、その切断面を顕微鏡により観察したところ、この発泡体中に含まれるセルは直径10~100 μ mの範囲内であった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.38であり、その硬さは35（JIS A）であった。さらに、上記で得られた発泡性液状シリコーンゴム組成物の可使用時間および保存安定性を調べるために、この発泡性液状シリコーンゴム組成物を室温にて24時間放置した。しかる後、この組成物について上記と同様の評価を行ったところ、得られたシリコーンゴム発泡体中に含まれるセルは直径10~100 μ mの範囲内であった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.40であり、その硬さは36（JIS A）であった。

【0017】

【比較例1】実施例1において、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体5部の代わりに、分解温度122℃のアゾジカルボンアミドとジニトロソペンタメチレンテトラミンの混合物からなる有機発泡剤〔永和化成工業（株）製、商品名ビニホールAK#2〕を2.0部添加し、均一になるまで混合し、発泡性液状シリコーンゴム組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に硬化させシリコーンゴム発泡体を得た。この発泡体中に含まれるセルは直径50 μ m以上あり、そのセルの球状は不揃であり、均一な発泡体は得られなかった。さらに、この発泡性液状シリコーンゴム組成物の可使用時間および保存安定性を調べるために、この発泡性液状シリコーンゴム組成物を室温にて24時間放置した。しかる後、この組成物について実施例1と同様の評価を行ったところ、この発泡性シリコーンゴム組成物は硬化しなかった。

【0018】

【実施例2】実施例1において、イソブタンを内包した

粒度5~30 μ m、膨張温度90℃~120℃の塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体〔エクспанセル社製、商品名WU#642〕の代わりに、低沸点炭化水素の混合物が内包された粒度10~20 μ m、膨張温度80℃~135℃の塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体〔松本樹脂製（株）製、商品名マツモトマイクロスフェアF-30D〕3部を添加した以外は実施例1と同様にして発泡性液状シリコーンゴム組成物を得た。

【0019】この組成物を実施例1と同様にして硬化させ、シリコーンゴム発泡体を得た。このシリコーンゴム発泡体を切断し、その切断面を顕微鏡により観察したところ、発泡体中に含まれるセルは直径30~60 μ mの範囲内であった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.46であり、その硬さは43（JIS A）であった。さらに、上記で得られた発泡性液状シリコーンゴム組成物の可使用時間および保存安定性を調べるために、この発泡性液状シリコーンゴム組成物を室温にて24時間放置した。しかる後、この組成物について上記と同様の評価を行ったところ、得られたシリコーンゴム発泡体中に含まれるセルは直径30~60 μ mの範囲内であった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.47であり、その硬さは45（JIS A）であった。

【0020】

【実施例3】分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度10000センチポイズのジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量0.14重量%）100部、表面をヘキサメチルシラザンで処理した比表面積200 m^2/g のヒュームドシリカ25部を加えて均一になるまで混合し、流動性のある液状シリコーンゴムベースを調製した。つづいて、この液状シリコーンゴムベース100部に、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン/メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子含有量0.8重量%）1.7部、平均粒子径1.1 μ mの熱可塑性シリコーン樹脂球状微粒子触媒（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、熱可塑性シリコーン樹脂の軟化点85℃、白金濃度0.4重量%）0.5部と硬化抑制剤として3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール0.07部を加えて均一に混合して、液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物の粘度は2,000ポイズであった。この液状シリコーンゴム組成物100重量部に塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体を殻にしてイソブタンを内包した粒度5~30 μ m、膨張温度90℃~120℃の塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体〔エクспанセル社製、商品名DU#551〕10部を添加し、均一になるまで混合して、発泡性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0021】この組成物を120℃のオーブンに入れ、放置することにより、加熱硬化させたところ、シリコー

7

ンゴム発泡体が得られた。次いで、このシリコーンゴム発泡体を切断し、その切断面を顕微鏡により観察したところ、発泡体中に含まれるセルは直径10~100 μ mの範囲内にあった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.34であり、その硬さは35(JIS A)であった。さらに、上記で得られた発泡性液状シリコーンゴム組成物の可使時間および保存安定性を調べるために、この組成物を室温にて24時間放置した。しかる後、この組成物について実施例1と同様の評価を行った。得られたシリコーンゴム発泡体中に含まれるセルは直径10~100 μ mの範囲内にあった。また、このシリコーンゴム発泡体の比重は0.37であり、その硬さは31(JIS A)であった。

【0022】

【比較例2】実施例3において、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度10,000センチポイズのジメチルポリシロキサンに代わって、分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖された粘度13,000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ヒドロキシル

8

基含有量0.08重量%)100部を使用し、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体微小中空球体を添加しなかった以外は実施例3と同様にして、流動性のある液状シリコーンゴム組成物を得た。この液状シリコーンゴム組成物は硬化反応時に水素ガスを発生することによりシリコーンゴム発泡体を与えるものである。この組成物を実施例3と同様に加熱硬化させたところ、シリコーンゴム発泡体を得られた。このシリコーンゴム発泡体を切断し、その切断面を顕微鏡により観察したところ、発泡体中に含まれるセルは直径1mm以上のものが多数存在して、均一ではなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明の発泡性シリコーンゴム組成物は、(A)成分と(B)成分からなり、特に、(B)成分の熱により膨張するプラスチック中空体を含有しているもので、硬化時に有毒ガスとか水素ガスを発生することなく、かつシリコーンゴムに対して硬化阻害を起さず、硬化後は微小かつ均一なセルを有するシリコーンゴム発泡体となり得るという特徴を有する。